Neuere Beiträge zur oxydativen Entalkylierung

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades
bei der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johannes Gutenberg-Universität
zu Mainz

vorgelegt durch
Werner, Ludwig
geb. in Maikammer

Mainz 1959

—

Mit Genehmigung der Fakultät zum Druck gekürzt.
Mikrofilm der ungekürzten Arbeit liegt in der
Universitätsbibliothek vor.

I. Einwirkung von Carbonsäureanhydriden auf Amin-N-oxyde. (Polonovski-Reaktion)

Die oxydative Entalkylierung aliphatischer-und-aliphatisch.aromatischer Aminoxyde mit offenkettigen Carbonsäureanhydriden führt zu secundären Aminen und den entsprechenden Aldehyden. Carbonsäurechloride verhalten sich analog. Die Umsetzung tertiärer gemischt aliphatisch-aromatischer Amine mit Diacylperoxyden führt zu den gleichen Reaktionsprodukten. Ein Vergleich der beiden Reaktionen läßt gemeinsame Merkmale erkennen. (siehe Reaktionsmechanismus)

a) Die Bildung von Radikalen wird durch Polymerisationsauslösung und durch das Auftreten von Kohlendioxyd bestätigt.

b) Die Resonanzstabilisierung von Ammoniumsalzen (I) bei gemischt aliphatisch-aromatischen Aminen, gilt zwar nur bedingt für tert.aliphatische Amine. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei diesen Aminen spricht jedoch dafür, daß sich energetisch begünstigte Folgereaktionen anschließen.

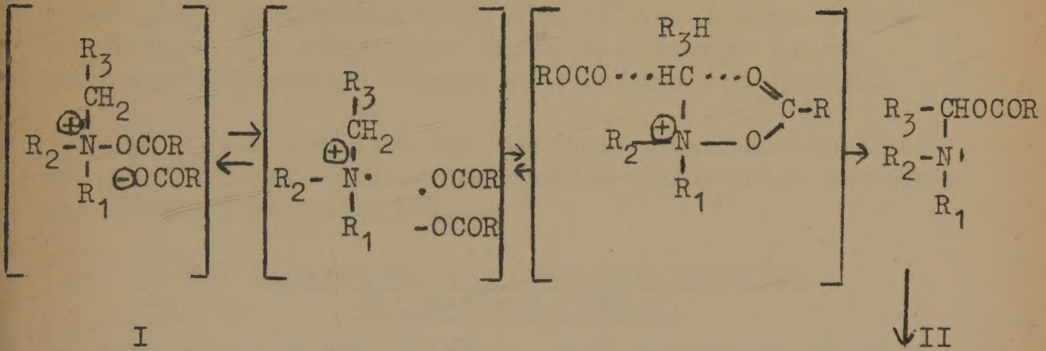
c) Der Primärschritt der Polonovski-Reaktion ist eine nucleophile Acylierung des Sauerstoffatoms, (O-Acylammoniumkation) synchron hierzu greift das entstehende Säureanion die α-Methylengruppe an und löst ein Proton ab. Im Sinne einer intramolekularen Umlagerung (Abrollmechanismus) entsteht zunächst ein α- Ester (II), der spontan zerfallen kann und im Normalfalle durch Verseifung in das entsprechende sec. Amin und Aldehyd übergeführt wird.

d) Der Primärschritt bei der Reaktion tertiäres Amin/Diacylperoxyd führt wie bei der Polonovski-Reaktion sowohl über ionische als auch radikalische Mechanismen zu einem O-Acylammoniumkation, das die unter c) beschriebenen Folgereakionen eingeht.

e) Aufgrund kinetischer Untersuchungen ist bei der Reaktion tert. Amin/Diacylperoxyd eine intermediäre Bildung von Aminoxyd auszuschließen.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Reaktionsmechanismus:



I

II

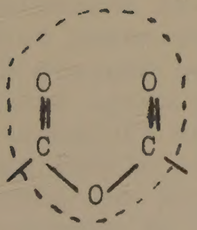
Carbonsäure

sec. Amin,

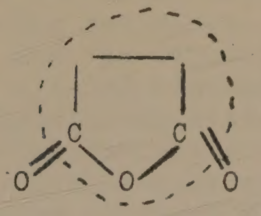
Aldehyd.

- - - - - -

Zeichnung



endo-Fixierung



exo-Fixierung

- - - - - -

f) Cyclische Carbonsäureanhydride können gemäß ihrer "exo-Fixierung" unter den hier angewendeten Bedingungen, im Gegensatz zu den offenkettigen Säureanhydriden mit möglicher "endo-Fixierung" keine Polonovski-Reaktion eingehen (siehe Zeichnung).

g) Keten und Diketen vermögen beim Umsatz mit gemischt aliphatisch-aromatischen Aminoxyden sec.Amin und Aldehyd abzuspalten.

II. Einwirkung von Ozon auf tertiäre aliphatische Amine.

Im Gegensatz zu den primären und secundären Aminen, welche durch Ozon vollständig abgebaut werden, entstehen bei tertiären aliphatischen Aminen in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und auch Methanol die entsprechenden Aminoxyde. Tertiäre aromatische Amine und Schiff'sche Basen werden dagegen in unübersichtlicher Weise abgebaut. Die Umsetzung tertiärer aliphatischer Amine mit Ozon geht rasch und quantitativ vor sich. Die mineralsauren Salze der tertiären Amine (z.B. das Sulfat) sind gegen Ozon völlig resistent. Hieraus darf der Schluß gezogen werden, daß die Ozonmolekel als elektrophiles Agens primär mit dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff in Wechselwirkung tritt. Das primär entstehende labile Addukt stabilisiert sich durch Sauerstoffabgabe zum Aminoxyd. Die Ozonisierung von Hexamethylentetramin in Chloroform führt zu einem Bis-N-oxyd-Hydrochlorid, das durch saure Hydrolyse in unübersichtlicher Weise in Formaldehyd und Ammoniak aufgespalten wird.

III. Einwirkung von Bleitetraacetat auf tertiäre Amine.

Die Umsetzung von Bleitetraacetat mit gemischt aliphatisch-aromatischen tertiären Aminen und auch mit rein aliphatischen tertiären Aminen, führt zu sec. Aminen und Aldehyden. Die Reaktion verläuft in Anwesenheit von

Acetanhydrid schon bei Raumtemperatur. Das entstehende sec.Amin wird durch Acetylierung dem weiteren Angriff von Bleitetraacetat entzogen. Eine Oxydation im Kern zu chinoiden Produkten wird durch Acetanhydrid unterdrückt. Auch hier dürfte der Primärangriff des Stickstoffs stattfinden. Die Frage, ob die Reaktion durch einen Ein-oder-Zweielektronenübergang eingeleitet wird, kann im Augenblick in überzeugender Weise nicht entschieden werden.

Lebenslauf

Am 6. Juni 1927 wurde ich, Werner Ludwig, in Maikammer/Weinstr. als Sohn des Spenglers Peter Ludwig und seiner Ehefrau Emma Ludwig geb. Breitner geboren. Von 1933-1939 besuchte ich die Volksschule in Maikammer und von 1939-1943 die staatliche Oberschule in Neustadt/Weinstr. Nach Ableistung der Kriegsdienstzeit und Kriegsgefangenschaft besuchte ich von 1946-1948 wiederum die Oberrealschule in Neustadt/Weinstr., wo ich 1948 die Reifeprüfung ablegte. Anschließend arbeitete ich als Praktikant, bis zum Frühjahr 1950 in der BASF. Im Sommer 1950 begann ich das Chemiestudium an der Universität in München, wo ich im Februar 1955 die Diplomvorprüfung ablegte. Im Sommer 1955 setzte ich das Studium an der Universität in Mainz fort. In Mainz legte ich 1956 die Diplomhauptprüfung ab. Anschließend führte ich am organisch-chemischen Institut unter Leitung von Herrn Prof.Dr.L.Horner die Diplom- (Dez. 1956-Dez.1957) und Doktor-Arbeit (Jan.1958-Juli 1959) aus.

\- - - - -

Dekan : Prof.Dr.H.Albers
1. Berichterstatter : Prof.Dr.L.Horner
2. Berichterstatter : Prof.Dr.H.Kämmerer

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Oktober 1959